

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60249

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 3 B 8/02

C 0 3 B 8/02

C 0 1 B 33/158

C 0 1 B 33/158

G 0 5 B 13/02

G 0 5 B 13/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-213168

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月7日

(71) 出願人 000000376

オリンパス光学工業株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

(72) 発明者 小池 尚

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンパス光学工業株式会社内

(72) 発明者 森田 祐子

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンパス光学工業株式会社内

(72) 発明者 福岡 荘尚

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンパス光学工業株式会社内

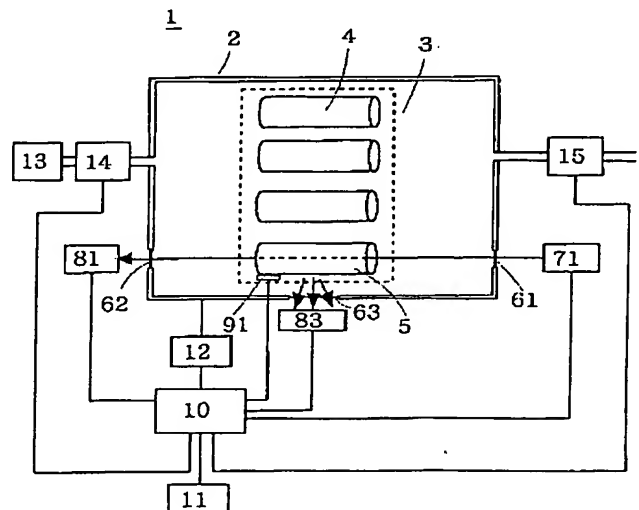
(74) 代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54) 【発明の名称】 ゲルの焼成方法および焼成装置

(57) 【要約】

【課題】 ゲル組成の相違等があっても焼成条件の設定を容易に行うことができる焼成方法および焼成装置を提供する。

【解決手段】 焼成すべきゲルの少なくとも1個を標識用ゲルとして炉内に配置した焼成炉、ゲル温度測定手段、光の照射手段、標識用ゲルからの反射光、透過光、散乱光、ゲル画像のうち少なくとも1種の検出手段、検出値を予め設定した値と比較して、焼成炉の加熱条件、加熱雰囲気調整する制御手段を有し、温度測定手段の測定値、標識用ゲルに光を照射して得られる検出光を測定し、予め設定した値と比較してゲルの焼成条件を調整するゲルの焼成方法および焼成装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ソルゲル法により作製したゲルの焼成方法において、焼成すべきゲルの少なくとも 1 個を標識用ゲルとして焼成炉内に配置し、ゲル温度測定手段による測定値、および標識用ゲルに光を照射して得られる検出光を、予め設定した値と比較してゲルの焼成条件を調整することを特徴とするゲルの焼成方法。

【請求項 2】 検出光が、透過光、反射光、散乱光あるいはゲル画像の少なくともいずれか 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のゲルの焼成方法。

【請求項 3】 標識用ゲルを焼成炉中の均熱範囲、焼成炉中の高温部あるいは低温部の少なくともいずれか 1 箇所に配置することを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のゲルの焼成方法。

【請求項 4】 ソルゲル法により作製したゲルの焼成装置において、焼成すべきゲルの少なくとも 1 個を標識用ゲルとして炉内に配置した焼成炉、ゲル温度測定手段、光の照射手段、標識用ゲルからの反射光、透過光、散乱光、ゲル画像のうち少なくとも 1 種の検出手段、検出値を予め設定した値と比較して、焼成炉の加熱条件、および加熱雰囲気を整える制御手段を有することを特徴とするゲルの焼成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ソルゲル法によるガラスの製造方法に関するものであり、ゲルの焼成方法および焼成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ソルゲル法によりシリコンアルコキシド等からガラスを製造することが行われている。ソルゲル法では、シリコンのアルコキシドを主成分として、アルコール等の溶媒中で、酸、または塩基を触媒として作用させて加水分解反応させることによりゾルを調整する。さらに、重縮合反応を促進することで寒天状のウェットゲルを得る。このウェットゲルの細孔中に含有する溶媒を加熱し、蒸発させることにより除去しドライゲルとしている。

【0003】得られたドライゲルは、通常、管状炉や箱型炉等の、雰囲気制御が可能であり、かつ、昇温速度の制御可能な炉の均熱範囲に設置し、所定の温度まで加熱することで無孔化しガラスとしている。ゲルの焼成中には、室温から 100～300℃程度の温度域では、ゲルの骨格に吸着していた水や有機物の蒸発が起こる。さらに、高温域では有機物の燃焼や、ゲルの骨格の未反応の Si-OH 基の脱水反応が起こり、同時に骨格が収縮して無孔化することで緻密なガラスとなる。多成分系のガラスを製造する場合には、ゾルの調整の段階で、各種の金属成分を金属アルコキシドあるいは金属塩としてゾル中に導入してゲル化し、得られたゲルを乾燥、焼成することで多成分系のガラスを作製することができる。さ

らに、ゲル中の金属成分に濃度分布を付与することで屈折率に分布を有するガラス体を作製することも可能である。

【0004】ソルゲル法で作製したゲルの焼成においては、100～300℃程度で起こる有機物の蒸発、分解、あるいは水の蒸発が不十分であると昇温が進行した場合に発泡が起こりやすく、またガラスが黒化することがある。

【0005】また、高温部での無孔化の温度設定や昇温速度が適切でない場合には、細孔が完全に収縮せずにガラス中に閉気孔として残留したり、有機物の燃焼が不十分で残留有機物によるガラスの黒化が起こったり、ガラス中の Si-OH 基の脱水反応が急激に起こり発生した水による気泡が発生したり、ガラスの結晶化が起こったりすることがある。

【0006】また、焼成時の雰囲気ガスの量が適切でない場合、例えば酸素の流量が十分でない場合には、有機物の燃焼が不完全であり、炭化物がガラス中に残留しやすい。また、焼成雰囲気としてヘリウムを使用した場合には、ガラス中に発生した気泡をガラス外部に拡散する効果があるが、この量が不十分な場合にはガラス中の気泡が除去できず残留することがある。

【0007】残留した気孔、ガラス中の気泡、結晶、残留有機物等は作製したガラスを光学系に用いる場合に光を散乱させるフレアの原因となったり、透過率を減少させる原因となる。特に大口径のガラス体ほど中心部から外部への物質の拡散距離が長くなるので、気孔、気泡の残留、ガラスの黒化等の現象がおこりやすい。そこで、焼成炉中をヘリウム気体の雰囲気とするとともに、所定の流量以上でヘリウムを通気することによって、焼成工程で発生した気体をガラス中で拡散しやすいヘリウムと置換し、ガラス中に気泡が残留しないようにする方法が特開昭 61-236617 号公報に記載されている。

【0008】しかしながら、特開昭 61-236617 号公報に記載されている方法ではヘリウムを通気することで気泡を減少させることは可能であるが、泡の除去を完全に行うためには、焼成条件の設定を厳密に行う必要があった。焼成条件は昇温速度、最高到達温度、ヘリウムの流量等の多数のパラメータ等を設定し、条件の最適化を行う必要があるために、気泡の少ないガラスを作製するための焼成条件を設定するためには多大な工数を要していた。

【0009】また、同組成のガラス体を焼成する場合には、同一の焼成手順によって焼成すれば実質上同条件での焼成が可能であるが、組成の異なる多品種の光学素子を作製する場合には、各ガラス体によって最適な焼成条件が異なるために、同一焼成条件では所望の特性を有するガラス体を作製することは困難であった。

【0010】また、ドライゲルを温度勾配を設けた焼成炉中でゲルを移動させながらゲルの一端より順次焼成す

ることで、発生した気泡を無孔化されていない他端より除去することで残留気泡のないガラスを作製する方法が特開平 3-232728 号公報に記載されている。しかしながら、ガラスの一端から順次焼成するような場合でも同様に泡のないガラスを焼成するための最適な焼成条件を設定するには非常に多くの工数を必要とする。例えばこの場合では、炉内の最高温度の設定、炉内の温度勾配、ゲルの炉中での移動速度等のパラメータの設定が必要であり、組成の異なる多種のガラスに対応して、焼成条件を決定することは困難であった。

【0011】また、ゲル中には原料に由来する主々の有機物を含有しており、これらが焼成の工程中で蒸発あるいは燃焼し、得られるガラス中には有機物が残留しないことが望ましいが、有機物の燃焼には酸素を用いることで燃焼反応を促進し残留有機物を減少させることが可能であるが、焼成の条件が不適当であったり、燃焼を促進するための酸素流量が適当ではない場合には骨格中に残留した有機物によってガラスが黒化することがあった。以上のような従来の方法では、ゲル中の組成が異なればその度に条件の設定が必要であり、また、ゲル組成の変動により最適な焼成条件が変動した場合には対応することができなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ゾルゲル法によって製造したゲルの焼成において、ゲルの焼成条件を焼成すべきゲルの状態に応じて調整することが可能なゲル焼成方法および装置を提供することを課題とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、ゾルゲル法により作製したゲルの焼成方法において、焼成すべきゲルの少なくとも 1 個を標識用ゲルとして焼成炉内に配置し、ゲル温度測定手段、標識用ゲルに光を照射して得られる検出光を測定し、予め設定した値と比較してゲルの焼成条件を調整するゲルの焼成方法である。検出光が、透過光、反射光、散乱光あるいはゲル画像の少なくともいずれか 1 種である前記のゲルの焼成方法である。標識用ゲルを焼成炉中の均熱範囲、焼成炉中の高温部あるいは低温部の少なくともいずれか 1 箇所に配置する前記のゲルの焼成方法である。また、ゾルゲル法により作製したゲルの焼成装置において、焼成すべきゲルの少なくとも 1 個を標識用ゲルとして炉内に配置した焼成炉、ゲル温度測定手段、光の照射手段、標識用ゲルからの反射光、透過光、散乱光、ゲル画像のうち少なくとも 1 種の検出手段、検出値を予め設定した値と比較して、焼成炉の加熱条件、および加熱雰囲気調整する制御手段を有するゲルの焼成装置である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のゲルの焼成方法は、あらかじめ設定した昇温あるいは降温の速度を調整して焼成

炉を温度調整するのみではなく、焼成するゲルの一部を標識用ゲルとして焼成炉中に配置して、焼成中の標識用ゲルの状態を光を照射し、焼成過程において変化するゲルの焼成状態を標識用ゲルから得られる反射光、透過光、散乱光のうち少なくとも 1 種の光を検出することによって測定し、予め設定した値と比較するか、あるいは標識用ゲルを撮像して得られた画像を、予め設定した画像と比較することによってゲルの焼成状態を判断して、焼成炉の昇温速度、降温速度、温度の保持時間、焼成ガス雰囲気、ガス流量、内圧等の調整を行うものである。

【0015】本発明の方法では、ゲルの焼成状態を測定して焼成条件を調整しているので、ゲルの組成が異なるために焼成条件を変更する必要がある各種のゲルの焼成工程においても、焼成の条件の設定に要する工程を簡単にして、残留した有機物の炭化による黒化、ガラスの結晶化、気泡の残存等が生じない光学ガラスとして利用可能な高品質なガラスを製造することができる。

【0016】標識用ゲルの測定方法としては、標識用ゲルに光を照射して、この透過光量の変化を測定する方法が挙げられる。透過光の検出は、光電子増倍管、フォトダイオード等の光電変換手段等を配置し、光量を電気信号として検出する。レーザーによる透過光は強度の大きな光であることが多いので、強度の大きな光に対して劣化の少ないフォトダイオードが適している。

【0017】また、ゲルが無孔化し、ガラスとなる場合の無孔化の終了温度の決定は、ゲルに光を照射し散乱光量を測定することによって行うことができる。すなわち、無孔化が十分でない場合には散乱光量が大きい、無孔化が進行するにしたがい、散乱光量は減少する。さらに温度が上昇するとゲル骨格の Si-OH 基の脱水反応による発泡が起こったり、ガラスの結晶化が起こったりするため散乱光量が再び上昇するので、散乱光を検出し、散乱光の量が所定の値よりも小さくなった時点で昇温を停止すればよい。

【0018】本発明の方法では、組成の異なる高品質な光学ガラスを作製する場合など、ゲルごとに最適な無孔化温度が異なる場合でも、各ゲルに対する無孔化温度の設定を行わずに、焼成を開始できるため、温度設定に要する工数を大幅に削減することが可能である。

【0019】一般に焼成炉は、その部位によって温度分布が形成されることが避けられないが、焼成すべきゲルは、炉内の均一な温度に保持される均熱範囲に配置されるが、標識用ゲルは、炉内の均熱範囲に配置しても、炉内の温度が最も低い部位、温度が最も高い部位等に配置してもよい。

【0020】均熱範囲に配置した場合には、均熱範囲に配置されたゲルは焼成条件が同様となるので、均熱範囲にある複数のゲルの焼成状態を知ることができるので、標識用ゲルによる測定で均熱範囲のゲルの全部について焼成状態を調整することが可能となる。また、均熱範囲

にある複数のゲルを指標用ゲルとし、複数のゲルから得られる測定結果を平均してゲル焼成装置を調整しても良い。指標用ゲルとして3本以上のゲルを用いて、最も大きな測定値と最も小さな測定値を除いて、他の測定値の平均値を測定値として利用しても良い。

【0021】また、焼成炉中の温度の最も低い部位と温度が最も高い部位にそれぞれ標識用ゲルを配置し、焼成炉中の温度の不均一を積極的に利用して焼成しても良い。

【0022】例えば、標識用ゲルを焼成用ゲルよりも炉内の高温部に設置することで標識用ゲルは焼成用のゲルに比べて早く昇温するので、過度の昇温によって、発泡、黒化、結晶化等の現象が起こった場合には、これを検知して、焼成用のゲルはその温度まで到達しないように昇温の停止、焼成の雰囲気の変更等によって、発泡、黒化、結晶化等の現象を防止することが可能である。

【0023】とくに、標識用ゲルを焼成炉の高温部へ配置することで発泡状態の把握を正確に行うことが可能である。すなわち、ゲルは無孔化により、ガラスへと転化した後にさらに昇温すると、残留したSi-OH基の脱水によって発泡が起こるため、再度透過率が減少する。このような透過率変化の変曲点を精度よく検出するには、焼成用ゲルよりも早く温度が上昇する部位に標識用ゲルを配置し標識用ゲルについての測定によって、好ましい焼成条件を検知した後に、焼成用ゲルについても、同様の条件で昇温して、所定の温度まで上昇した時点で昇温を停止することで気泡の発生しない最適な条件でガラスを作製することが可能となる。

【0024】また、標識用ゲルは低温部に配置してもよい。高温部の標識用ゲルはそれ以上の昇温を防止するための標識として有効であるが、低温部の標識用ゲルは、昇温の下限を検出するために有効である。

【0025】焼成中のゲルの温度は、ゲルからの輻射線による温度測定手段で測定しても、あるいは熱電対などので温度測定手段で測定しても良い。

【0026】例えば、有機物の焼成温度を200℃に保持して加熱し処理を行い、有機物を完全に燃焼する場合には、一般には有機物の燃焼の進行と共にゲルの色は黄色から褐色となり、有機物の焼成が完全に行われれば、白色へと変化する。低温部の標識用ゲルを200℃より数度低い温度、例えば195℃の位置に配置し、色の変化を測定したり、撮像した画像の画像処理によって色の変化の終了を検知する。この時に、低温部の標識用ゲルでの燃焼が完全に行われれば、それより高温域にある焼成用ゲルは十分燃焼が進行したと判断でき、次工程の昇温に移行することができる。また、この場合に有機物の燃焼を促進するために酸素の分圧あるいは酸素の流量を増加し、燃焼反応を促進することにより、有機物を完全に燃焼させることができる。

【0027】以下に図面を参照して本発明を説明する。

【0028】図1は、本発明の焼成方法に使用する焼成装置の一例を説明する図である。

【0029】焼成装置1は、焼成炉2の内部の均熱範囲3に、焼成用ゲル4とともに、標識用ゲル5を配置している。焼成炉には、標識用ゲル5を照射する光を透過し、照射された標識ゲルからの透過光、散乱光を観測することができる光透過窓61、62、63を有しており、光照射手段71と、標識用ゲル5を透過した光を検出する透過光検出手段81、散乱光を検出する散乱光検出手段83、炉内の均熱範囲に設けた焼成用ゲルまたは標識用ゲルの温度を測定する熱電対等の温度測定手段91が設けられている。

【0030】また、焼成装置1の動作を制御する制御手段10、制御手段10へ指示を与え、また焼成状態を出力する入出力手段11、制御手段10の指示に基づき焼成炉を所定の昇温速度で加熱する焼成炉加熱手段12、制御手段10の指示によって、雰囲気気体供給源13からの気体の種類、流量、圧力等を調整して焼成炉へ供給する雰囲気気体調整手段14、焼成炉から排出される気体の流量等を調整する気体排出手段15を有している。

【0031】焼成炉内にゲルを配置し、制御手段10に入出力手段11から焼成の条件を指示すると、制御手段10は設定された処理手順に基づいて、焼成炉加熱手段12、雰囲気気体調整手段13等に指示を与え、焼成炉2を所定の昇温速度で加熱する。また、制御手段10の指示に基づいて、光照射手段71は標識用ゲル5へ光を照射する。標識用ゲル5からの透過光は透過光検出手段81によって検出され、散乱光は散乱光検出手段83によって検出される。これらの光検出手段による検出結果および温度測定手段91による検出結果は、制御手段10にフィードバックされて、焼成炉の加熱手段12、雰囲気気体調整手段13を調整する。所望の焼成が完了すると、焼成炉を所定の降温速度で冷却した後に、焼成炉からゲルを取り出す。

【0032】本発明の焼成方法において使用する焼成装置では、標識用ゲルに照射する光源は、レーザー光のような発散しない光の照射装置が好ましく、焼成炉の外部に設置した光源より炉の一部に内部にまで光が届くような窓を設けてレーザーを照射すれば光は発散することなく、ゲルにまで到達するので、ゲルの状態を観察しやすい。また、焼成炉中は高温では熱により光を発生している。この光は低温では、赤～橙色、高温では青～白色に近い色になる。この中で光の散乱を検出するためにはこれらの色と異なる波長域のレーザーを用いることが好ましく、熱による光の発生のない温度では、可視域のレーザー、He-Neレーザー、半導体レーザー等の赤色レーザー等を用いることが好ましい。炉内が赤ないし橙の場合には可視域の短波長のレーザー、青色のアルゴンレーザー等が好ましく、炉内が白色に近い場合には、光の照射は不要であり、標識用ゲル自体の発光により画像と

してとらえることができる。

【0033】透過光の検出には、半導体の光検出手段を用いることができる。また、散乱光の検出は、光透過窓の近傍に設けた散乱光検出手段によって行うが、散乱光検出手段としては、透過光量の検出手段と同様に光電子増倍管やフォトダイオードのような光電変換素子を用いる。散乱光は微弱光である場合が多いので高感度の光変換素子であることが望ましい。標識用ゲルあるいは焼成用ゲルの温度を測定する測定手段には、熱電対等の温度測定手段、輻射線による温度測定手段を用いることができる。

【0034】また、図2は、標識用ゲルへの光の照射と透過光の検出の他の実施例を説明する図である。1個の標識用ゲル5に対して、光照射手段71、光照射手段72の2個の光照射手段を設けたものであり、それぞれの光照射手段に対応して、透過光検出手段81および透過光検出手段82の2個の透過光検出手段を設けたものである。このように、1個の標識用ゲルに対して、複数の光照射手段および透過光検出手段を設けると、標識用ゲルの中心部と表面部の両方を同時に測定することができる。例えば、大口径のガラスを作製する場合に、表面が先に無孔化すると、気泡の発生や、気孔の残留が中心部付近に起こるので、中心部と表面部にこのような測定手段を設けることによって効率的な検出が可能となる。また、光照射手段と透過光検出手段とを同期して移動して、標識用ゲルの任意の部分の測定を行っても良い。

【0035】図3は、本発明の他の焼成装置を説明する図である。図3に示した焼成装置1は、焼成炉2の内部の均熱範囲3に、焼成用ゲル4を配置して、焼成炉の均熱範囲3の外に、標識用ゲル51、52を配置したものである。焼成炉には、標識用ゲルを照射する光を透過し、照射された標識ゲルからの透過光、散乱光を透過する光透過窓61、62、63、64、65を有しており、光照射手段71と、標識用ゲル51を透過した光を検出する透過光検出手段81、散乱光を検出する散乱光検出手段83、光照射手段73および撮像手段84、炉内の均熱範囲に配置した焼成用ゲルおよび標識用ゲルの温度を測定する熱電対等の温度測定手段91、92、93が設けられている。また、CCDカメラ等からなる画像撮像手段84によって撮影した画像を処理する画像処理手段20を有している。

【0036】また、焼成装置1の動作を制御する制御手段10、制御手段10へ指示を与え、また焼成状態を出力する入出力手段11、制御手段10の指示に基づき焼成炉を所定の昇温速度で加熱する焼成炉加熱手段12、制御手段10の指示によって、雰囲気気体供給源13からの気体の種類、流量、圧力等を調整して焼成炉へ供給する雰囲気気体調整手段14、焼成炉から排出される気体の流量等を調整する気体排出手段15を有している。

【0037】焼成炉内の均熱範囲に焼成用ゲル4を配置

し、炉内の均熱範囲よりも温度が高い部位および温度が低い部位に標識用ゲル51および52を配置する。

【0038】制御手段10に入出力手段11から焼成の条件を指示すると、制御手段10は設定された処理手順に基づいて、焼成炉加熱手段12、雰囲気気体調整手段14等に指示を与え、焼成炉2を所定の昇温速度で加熱する。また、制御手段10の指示に基づいて、光照射手段71は標識用ゲル51へ光を照射し、標識用ゲル51からの透過光は透過光検出手段81、散乱光検出手段83による測定され、また、光照射手段73は標識用ゲル52へ光を照射し、標識用ゲル52からの画像は画像撮像手段84によって測定される。

【0039】標識用ゲル51および52の温度をそれぞれ、均熱範囲に配置した焼成用ゲルの温度の上下に設定すると、均熱範囲よりも低温部に配置した標識用ゲルによって、より高温な均熱範囲に配置した有機物の燃焼状態を把握することができ、また均熱範囲よりも高温部に配置した標識用ゲルによって、過昇温による気泡の発生等の変化を事前に測定することによって、焼成用ゲルの焼成条件の設定にフィードバックして利用することができる。

【0040】

【実施例】以下に実施例を示し本発明を説明する。

実施例1

シリコンテトラメトキシド $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 50g にエタノール83.73mlと2規定塩酸11.48mlを加えて室温で1時間攪拌し、その溶液にチタニウムテトラ-n-ブトキシド $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$ 18.42gとエタノール83.73mlとを混合した溶液を添加して1時間攪拌した。この溶液に、1mol/lの酢酸バリウム水溶液95.69mlと、酢酸38.28mlとを加えて1時間攪拌してゾルを得た。このゾルを直径9.5mmのフッ素樹脂製容器に注入してゲル化させ、50℃の恒温槽内で更に熟成することにより円柱状のウェットゲルを得た。

【0041】このウェットゲルを0.25mol/lの酢酸バリウムのイソプロパノール：水＝60：40の混合溶液、エタノール：メタノール＝75：25の混合溶液、エタノールの順に浸漬処理し、ゲル細孔中に酢酸バリウムの微結晶を析出させた。このゲルを、さらに0.15mol/lの酢酸カリウムのメタノール：アセトン＝72：28（容量比）溶液中に浸漬し、分布時間を34時間、35時間、36時間と変更した3種類の条件でバリウム成分に濃度分布を形成した。さらに、このゲルをアセトン中で浸漬処理した。得られたゲルを30℃の乾燥器中で乾燥し、ドライゲルを得た。

【0042】このゲルを図1に示すように炉中に配置し、均熱範囲に13本のゲルを配置し、そのうちの1個のゲルを標識用ゲルとしてレーザー光を照射しながら昇温した。この場合の散乱光量の許容値を入射光量に対し

て0.5%以下と設定した。この時のゲルの散乱光量を測定し、散乱光量が0.5%以下となった時点で昇温を終了し、この温度で4時間保持した後に降温した。この時の最高温度は分布条件により異なり、34時間の分布で675℃、35時間では678℃、36時間では681℃であった。それぞれのゾルから泡の発生のない屈折率分布型の光学素子が作製できた。また、同時に焼成した13本とも同様に泡の発生は認められなかった。それぞれの条件で作製したガラスの最適な無孔化温度を設定するのに、各1回の焼成で条件設定を行うことが可能であった。

【0043】比較例1

実施例1と同様の条件で作製したゲルの最適な無孔化となる最高温度の設定を標識用ゲルに光照射をすることなく、繰り返し焼成することによって温度条件を見いだした。34時間の分布条件で得られたゲルを温度を2℃ずつ変化させた条件で焼成し、最適な焼成温度を探索した。始めに最高温度の設定を666℃から668℃、670℃、672℃、674℃、676℃と設定温度を上げていったところ、674℃までは細孔が残留した半透明な状態であり、676℃では泡の発生が認められたため、次に温度を1℃低く設定し、675℃の設定で焼成し、泡のないガラスを作製することができた。このように34時間の分布の条件での最適な焼成温度である675℃を特定するまでに、焼成回数は7回を要した。同様に他の分布条件の35時間、36時間については675℃を基準にしたために、温度の設定に要する回数は若干低下させることはできたが、条件設定にそれぞれ4回の焼成を要した。

【0044】実施例2

図3に本実施例の焼成炉の構成を示す。この炉は均熱範囲に複数のゲルを配置できるようになっており、炉の温度勾配を利用して本焼成用のゲルより5℃高い位置と、2℃低い位置にそれぞれ、同組成のゲルを標識用ゲルとして配置してある。高温部の標識用ゲルはレーザー光源から光をゲルに照射できるような構成となっており、ゲルの側面側に散乱光の検出部と、光源にゲルに対して反対側の位置には透過光の検出部が配置されている。また、低温側の標識用ゲルには照明用の光源がゲルを照らし出し、側面よりゲルの映像を取り込めるCCDカメラが設置されている。

【0045】焼成の工程において、有機物の燃焼が起こる温度範囲では低温側の標識ゲルを利用して、焼成状態を検知する。昇温を行いながら、連続的にゲルの画像を取込み、画像処理回路によってゲルの色の変化を識別でき、これにより有機物の燃焼の程度を検知できる。焼成が不十分な場合にはゲルは黄色～褐色であり、焼成が完結すればゲルの骨格のみが散乱した白色となる。この結果は、焼成条件にフィードバックでき、燃焼が不十分な場合には温度の保持時間を延長したり、酸素流量を増加

させ、有機物の燃焼反応を完結させ、低温側の標識ゲルが完全に白色になった時点で本焼成用のゲルは十分に有機物の燃焼反応を終了できたと判断でき、次の昇温の工程に移行する。

【0046】また、無孔化の時点では、高温側の標識用ゲルを利用して焼成状態を検出する。高温部に配置した標識ゲルは、先行して温度が上昇し、無孔化反応から、過昇温による泡の発生までの透過率の変化、散乱光量の変化のいずれかの手法で焼成状態をモニタできる。また、場合によっては両者を同時にモニタすることも可能である。無孔化反応から過昇温による泡の発生までをモニタすることで、透過光量の最大値となる温度を厳密に特定でき、この温度を本焼成用のゲルの焼成条件にフィードバックすることで、焼成の最高温度を制御し、過不足ない温度で焼成が可能であり、本焼成用のゲルを高品質に作製することが可能となる。

【0047】実施例1と同様のゲルを作製し、同様の浸漬処理を行った。分布付与条件として、酢酸カリウムの濃度を変化させ、0.18mol/lのメタノール：アセトン＝72：28（容量比）で32時間の分布付与を行った。得られたゲルを乾燥し、ドライゲルを得た。

【0048】このゲルを図3に示す焼成炉を利用して、焼成を行った。8本のゲルを均熱炉に配置し、低温部、高温部にそれぞれ標識用のゲルを配置した。有機物の燃焼の工程を280℃に設定し、この温度で保持した。この時に標識用のゲルの温度は278℃を示していた。低温側標識用のゲルの画像を取込み色の変化を検出した。ここでは、保持時間が4時間の時点で標識用ゲル中の有機物の燃焼が完了したことが確認され、次工程の昇温に移行した。さらに温度を上昇させ、無孔過反応の起こる600℃付近からは高温側の標識用ゲルのレーザー光の散乱をモニタした。標識用ゲルの散乱光量は682℃の時点で最低値を示し、それ移行は再び散乱光量は上昇した。この温度を本焼成用のゲルにフィードバックし、本焼成用のゲルが682℃になった時点で昇温を停止した。この後温度を下げ、炉中よりガラスを取り出した。得られた本焼成用のガラスはいずれも泡や有機物の残留による黒化等の欠陥のないもので、中心の屈折率が高く、周辺部で低くなるような屈折率分布型の光学素子であり、光学的ガラスとして十分利用できるものであった。

【0049】実施例3

シリコンテトラメトキシド50mlとシリコンテトラエトキシド50mlを混合し、ここに0.01規定の塩酸42mlを加え、室温で1時間攪拌し、部分加水分解反応を行った。ここに1.25mol/lの酢酸鉛水溶液180mlと酢酸26mlをあらかじめ混合したものを添加した。溶液が完全に均一に混合するまで攪拌を行った後、直径3.5mmの円柱状の容器に80mlずつ4本に分注しゲルを得た。このゲルを30℃の高温槽中で7

日間の熟成を行った後、イソプロパノール：水＝8：2の混合比とした酢酸鉛の飽和溶液を調整し、60℃の温度でゲルを浸漬した。引き続いて、イソプロパノール（IPA）、IPA：アセトン＝8：2（容量比）の混合溶媒、同様に5：5の混合溶媒、アセトンの順にゲルを浸漬処理した。

【0050】得られたゲルのうち、1本を標識用ゲルとして炉中の均熱範囲に比べて5℃程度高温部に配置した。標識用ゲルにはレーザーを照射して、その透過光量を検出し、結果を温度、ガス雰囲気制御回路にフィードバックできるようになっている。このゲルを昇温し、500℃付近からの透過率を連続的に検出したところ、572℃で透過光量が最大となり、それ573℃以上は透過光量が再び減少することが確認できた。この結果を焼成温度にフィードバックして本焼成用のゲルは572℃で昇温を停止した。得られたガラスは透明で泡がなく、光学ガラスとして十分に利用できるものであった。また、標識用ゲルは577℃まで昇温し、過昇温のために泡が発生しており、光学ガラスとして用いることはできなかった。

【0051】

【発明の効果】焼成炉中に標識用ゲルを設け、焼成炉の

外側から光を照射して標識用ゲルの焼成状態を測定し、その測定結果に基づいて焼成条件を調整したので、焼成すべきゲルの特性に応じた最適な焼成条件の設定を正確にしかも容易に行うことができるので、品質の優れたゲルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の焼成方法に使用する焼成装置の一例を説明する図である。

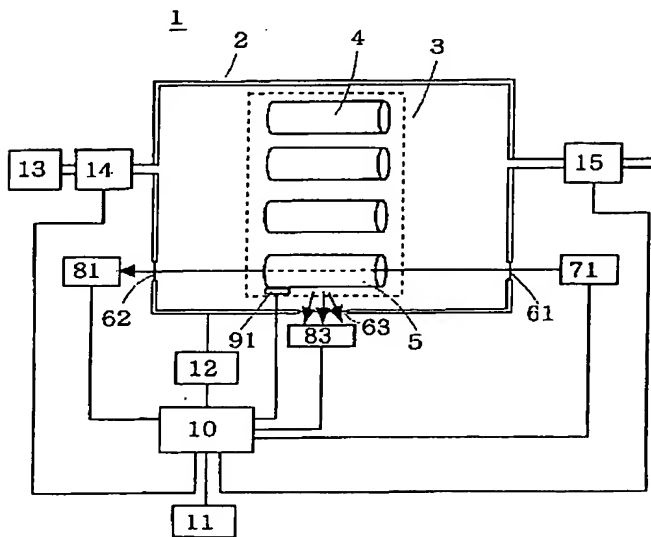
【図2】図2は、標識用ゲルへの光の照射と透過光の検出の他の実施例を説明する図である。

【図3】図3は、本発明の他の焼成装置を説明する図である。

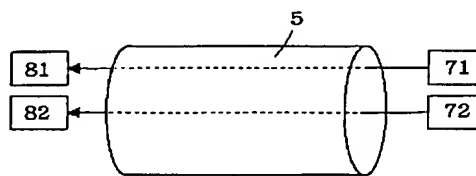
【符号の説明】

1…焼成装置、2…焼成炉、3…均熱範囲、4…焼成用ゲル、5、51、52…標識用ゲル、61、62、63、64、65…光透過窓、71、72、73…光照射手段、81、82…透過光検出手段、83…散乱光検出手段、84…画像撮像手段、91、92、93…温度測定手段、10…制御手段、11…入出力手段、12…焼成炉加熱手段、13…雰囲気気体供給源、14…雰囲気気体調整手段、15…気体排出手段、20…画像処理手段

【図1】



【図2】



【図3】

